

ン酸共重合体類保護コロイドの存在下に水中に強制乳化して得られた水性エマルジョンに合成ゴムエマルジョンを添加する水性エマルジョンの製造法に関する。

従来、炭化水素樹脂、ワックスおよび脂肪酸の水性エマルジョンは紙、繊維の撥水、防水剤また建築材料の耐水、防止剤として広く使用されてきた。しかし、この水性エマルジョンはその製造に際し多量の界面活性剤を用いる必要があった。界面活性剤の存在は、その固有の性質である親水性に起因して水性エマルジョンの撥水、防水剤としての性質に悪影響をおよぼし、防水剤として主体をなす炭化水素系化合物の性能を十分に発揮できなかった。

この発明は界面活性剤を用いることなく、機械的手段によりワックス類またはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン酸共重合体類の保護コロイドの存在下に水中に予備乳化し、引き続き高温で強制乳化してから急冷する水性エマルジョンの製造法、上記のようにして得られた水性エマルジョンに合成ゴムエマルジョンを添加する水性エマルジョンの製造法および界面活性剤を用いることなく機械的手段により合成炭化水素樹脂、ワックス類またはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン酸共重合体類の保護コロイドの存在下に水中に予備乳化し、引き続き高温で強制乳化してから急冷して得られた水性エマルジョンに合成ゴムエマルジョンを添加する水性エマルジョンの製造法を提供する。

この発明で使用するスチレン-マレイン酸共重合体類はワックス類等とは単に攪拌混合しただけでは乳化しない。このため高圧下に強制乳化している。

この発明で得られる水性エマルジョンは繊維、紙、特に段ボール用ライナー紙に塗布して撥水、防水性を与える目的およびセメントおよび石膏製品、特に石膏ボードの製造の捏練時に添加して防水、耐水性を製品に与える目的で使用される。

段ボール製造の貼合せ工程では約160~180℃の高温に遭遇するので、従来の水性エマルジョン防水剤は界面活性剤に基因する熱劣化がしばしば認められた。しかし、この発明による水性エマルジョンではこのような熱劣化は認められず、さらに塗布面の滑り性も改善されている。この発明で得

た水性エマルジョンを防湿剤として使用すれば、得らる紙の透湿性は塗布量にもよるが1/2ないし1/20に低下できる。また損紙の回収も容易に実施できる特徴を有している。

一般に石膏製品の耐水処理に際しては、アルキルベンゼンスルホン酸塩系界面活性剤を発泡剤として併用している。従来の耐水剤では泡の状態を不均一にしたり、石膏の硬化速度の低下および製品強度の低下をもたらす等の欠点があった。この発明による水性エマルジョンは石膏製品に使用しても上記の欠点は認められなかった。

パラフィン、ワックス類としてはパラフィンワックス、酸化パラフィン、ポリエチレンワックス、モンタンロウ、カルナウバロウ、マイクロクリスタリンワックス等がある。

脂肪酸としてはステアリン酸およびオレイン酸のような高級脂肪酸、またその金属石鹸としてはカルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩およびジルコニウム塩が挙げられる。

この発明で用いる合成炭化水素樹脂としてはナフサ分解時に生成する沸点範囲-20ないし250℃のC<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>留分をフリーデルクラフト反応により重合して得た軟化点が常温の液状物から約150℃の固体までのものがある。

炭化水素樹脂の変性に用いる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸のような $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和多塩基酸ならびにアクリル酸およびメタクリル酸のような不飽和モノカルボン酸があり、炭化水素樹脂と混合し180~220℃で加熱反応させて附加物を得る。

エステル化に用いるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、オクチルアルコール、セチルアルコールおよびステアリルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびブチレングリコールのような二価アルコール、それ以外にグリセリンおよびペンタエリスリトールのような多価アルコールがあり、エステル化反応は180~220℃で不飽和酸附加物とアルコールとを加熱して行はれ、エステル化度はハーフエステルまでである。

保護コロイドとして用いる水溶性高分子化合物としてはスチレン-マレイン酸共重合体類が用い

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-017874**

(43)Date of publication of application : **25.01.1988**

---

(51)Int.Cl.

**C07D303/08**

**C07D301/26**

---

(21)Application number : **61-162768**

(71)Applicant : **SHOWA DENKO KK**

(22)Date of filing : **10.07.1986**

(72)Inventor : **NAGATO NOBUYUKI**

**MORI HIDEKI**

**MAKI KENICHIRO**

**MORI TOSHIO**

---

## **(54) PRODUCTION OF EPICHLOROHYDRIN**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled compound in high reaction ratio and in high selectivity, by saponifying a highly concentrated solution of 2,3- dichloro-1-propanol having relatively low saponification rate and stripping the reaction product with steam.

**CONSTITUTION:** A reaction distillation column is used and 10W50wt% based on total amounts of milk of lime and 2,3-dichloro-1-propanol (2,3DCPL for short) used of 2,3DCPL is fed to the distillation column. Milk of lime containing 0.05W0.2 based on 1mol 2,3DCPL of Ca(OH)<sub>2</sub> is fed to a part higher than the feed position of 2,3DCPL to carry out saponification reaction, formed epichlorohydrin (ECH for short) is stripped with steam, released from the top of the column without decomposition, cooled, condensed and recovered.

**EFFECT:** The amount of steam used is reduced, stable operation can be carried out and this process is excellent.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-17874

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 昭和63年(1988)4月15日
C 09 K 3/18	1 0 1	6958-4H	
// C 04 B 41/45		7412-4G	
D 21 H 3/04		7633-4L	
3/48		7633-4L	発明の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 防水剤用水性エマルジョンの製造法

審 判 昭61-12760

⑯ 特 願 昭53-155949

⑰ 公 開 昭55-94983

⑱ 出 願 昭53(1978)12月18日

⑲ 昭55(1980)7月18日

⑳ 発 明 者 和 田 誠 一 大阪府南河内郡河南町太宝1丁目28-25

㉑ 発 明 者 千 葉 泰 生 大阪府大阪市東淀川区北大道町1-57

㉒ 出 願 人 近代化学工業 株式会社 大阪府大阪市東淀川区大桐4丁目5番32号

㉓ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外1名

審判の合議体 審判長 長 沼 要 審判官 大高 とし子 審判官 足 立 昭

㉔ 参 考 文 献 特開 昭53-131979 (JP, A) 特開 昭51-111851 (JP, A)

特開 昭54-20009 (JP, A) 特公 昭33-3015 (JP, B1)

特公 昭38-9579 (JP, B1)

1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

1 ワックス類またはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはスチレン-マレイン酸共重合体部分アルキルエステルのアルカリ塩からなる群から選択される保護コロイド水溶液と機械的攪はん下に予備乳化し、引き続き高圧下に強制乳化することからなる、紙、繊維、セメント製品および石膏製品の防湿、防水剤として使用する水性エマルジョンの製造法。

2 ワックス類またはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはスチレン-マレイン酸共重合体部分アルキルエステルのアルカリ塩からなる群から選択される保護コロイド水溶液と機械的攪はん下に予備乳化し、引き続き高圧下に強制乳化し、得られる水性エマルジョンに合成ゴムエマルジョンを添加することからなる、紙、繊維、セメント製品および石膏製品の防湿、防水剤として使用する水性エマルジョンの製造法。

3 ナフサ分解時に生成する沸点範囲-20~250℃のC<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>留分をフリーデルクラフト反応により重合して得た合成炭化水素樹脂、ワックス類ま

たはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはスチレン-マレイン酸共重合体部分アルキルエステルのアルカリ塩からなる群から選択される保護コロイド水溶液と機械的攪はん下に予備乳化し、引き続き高圧下に強制乳化し、得られる水性エマルジョンに合成ゴムエマルジョンを添加することからなる、紙、繊維、セメント製品および石膏製品の防湿、防水剤として使用する水性エマルジョンの製造法。

## ㉖ 発明の詳細な説明

この発明は紙、繊維、セメント製品および石膏製品の防湿、防水剤に適した水性エマルジョンの製造法に関し、特に(1)ワックス類またはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン酸共重合体部分アルキルエステルのアルカリ塩(以下、スチレン-マレイン酸共重合体類という。)からなる群から選択される保護コロイド水溶液の存在下に水中に強制乳化する水性エマルジョンの製造法、(2)上記(1)で得られた水性エマルジョンに合成ゴムエマルジョンを添加する水性エマルジョンの製造法および(3)合成炭化水素樹脂、ワックス類またはパラフィン類の炭化水素をスチレン-マレイン

られ、分子量1000~5000の共重合体の無機または有機アルカリ塩が好ましい。アルカリとしては苛性カリ、苛性ソーダ、アンモニア、モルホリンおよびジメチルアミン等が用いられ、特に苛性カリが好ましい。

特にスチレン-マレイン酸共重合体またはそのアルキルエステルの塩を保護コロイドとして用いた水性エマルジョンをセメントまたは石膏製品の防水剤として使用すると、カルシウムイオンと反応して水不溶性のカルシウム塩を形成する。この結果処理製品の耐水性は著しく改善される。さらにスチレン-マレイン酸共重合体樹脂の高硬度のために処理製品の曲げ強度も向上する。

この発明で用いる合成ゴムエマルジョンとしては、ブタジエン系ゴム、例えばスチレン-ブタジエン系、アクリロニトリルブタジエン系およびメタクリレート-ブタジエン系ゴムのエマルジョンがある。

原料の使用割合は、炭化水素80~97重量部およびスチレン-マレイン酸共重合体塩20~3重量部を用いる。所定量の原料を混合、熔融し、保護コロイド用高分子化合物の水溶液に添加し、約50~200°Cで高剪断力の強力攪拌機を用い、必要あれば加圧下に予備乳化する。引き続き100~500kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは200~300kg/cm<sup>2</sup>の圧力下にピストン型高压乳化機またはコロイドミルを少なくとも1回通過させて強制乳化を行い、急冷して所望の微細粒子の水性エマルジョンを得る。このエマルジョンは約40%の高濃度で得られる。

このようにして得られた水性エマルジョンに対し合成ゴムエマルジョンを混合するが、その量は最終エマルジョンの固形分の10~50%がゴムエマルジョン粒子となるように選択する。

さらにこの発明の水性エマルジョンにおいて、合成炭化水素樹脂を用いる場合の原料の割合は、合成炭化水素樹脂3~80部、好ましくは5~50部、炭化水素92~20部、好ましくは90~60部および水溶性高分子化合物2~20部、好ましくは5~15部を前記のように予備乳化および強制乳化する。次いで得られる水性エマルジョンに対し最終エマルジョン中の合成ゴム固形分が3~70%、好ましくは5~50%になるように合成ゴムエマルジョンを混合する。

合成ゴムを含む水性エマルジョンは、ゴムの被

膜形成性およびその弾性に基づき処理紙、セメントまたは石膏製品の耐水、防水性ならびに曲げ強度をさらに改善することができる。

この発明により製造される水性エマルジョンは、紙および繊維特に段ボールライナーに塗布して防湿、防水性を改善することができ、塗布方法としてはロールコート、ブラッシュコート、ディッピング等公知の任意の方法が用いられる。また石膏製品、特に石膏ボード板の製造時に用水に水性エマルジョンを添加して石膏を捏練して製品の防水、耐水性を向上できる。したがって、得られる石膏ボード板は風呂場、洗面所、台所等の水を使用する場所にも使用することができる。

この発明を次の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

##### 分散剤の製造

スチレン-マレイン酸共重合体モノメチルエステル100部、苛性カリ20部および水1800部を攪拌機付乳化釜に仕込み、60°Cで3時間で溶解して分散剤溶液を得た。

##### 水性エマルジョンの製造

融点160°Fのパラフィンワックス50部およびポリエチレンワックス50部を140°Cで混合、熔融した。一方、上記の分散剤溶液をオートクレーブ中で140°Cに加熱した。融融物と分散剤溶液とを固形分が95:5の割合で混合し、予備乳化を行った。次いでピストン型高压乳化機を用い400kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で通過させ45%濃度のエマルジョンを得た。

#### 実施例 2

融点125°Fのパラフィンワックス100部を90°Cで熔融し、これと実施例1の分散剤溶液(60°C)とを固形分90:10の割合で混合、攪拌して予備乳化を行った。次いでピストン型高压乳化機を用い200kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で2回通過させ40%濃度の水性エマルジョンを得た。

##### 性能試験

上記実施例で得た水性エマルジョンの石膏製品に対する防水効果を試験した。

##### 試験方法

原料:β型半水石膏

水ネリ比:75%

防水剤添加量:2%、3%、4%(固型分)

テストピース：20mm×20mm×80mm

乾燥法：室温 2時間および50℃で24時間

吸水率(%)=(B-A)/A×100

A：50℃で24時間乾燥後のテストピース重量 \*

\* B：25℃の水に所定時間浸漬後のテストピース重量

測定した吸水率を次表に示す。

試料	添加量(%) 浸漬時間(H)	2.0			3.0			4.0		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
実施例 1		3.3	4.3	5.2	2.5	3.0	3.6	2.3	2.7	3.0
実施例 2		3.0	4.1	5.2	2.3	2.9	3.5	2.0	2.5	2.9
市販品A		9.5	25.0	36.0	7.6	9.6	12.6	6.0	6.7	6.9
市販品B		8.3	10.1	14.0	5.4	8.3	8.9	5.0	5.5	6.0

市販品A、BともPVAと界面活性剤とからなるエマルジョンである。

#### 実施例 3

軟化点135°Fのパラフィンワックス100部を95℃で溶融し、これと実施例 1 の分散溶液（濃度 5 %、70℃）222部とを混合して予備乳化した。次いでピストン型乳化機を用い250kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で2回弾過させ40℃以下に急冷させ345%濃度のエマルジョンを得た。

#### 実施例 4

実施例 3 で得た水性エマルジョン260部と固形分50%のスチレンーブタジエンゴムラテックス20部とを混合して35.7濃度のエマルジョンを得た。

#### 実施例 5

実施例 3 で得た水性エマルジョン231部と固形分50%のメチルメタクリレートーブタジエンゴムラテックス30部とを混合して38.3%濃度のエマルジョンを得た。

#### 性能試験

実施例 3～5 で得た水性エマルジョンの紙に対する防湿効果を試験した。

原紙：60g/m<sup>2</sup>クラフト紙

塗布方法：バーコーター

塗布量：20g/m<sup>2</sup>の（エマルジョンとして）

乾燥方法：熱風乾燥機で105℃、1分間透湿度試験方法：JIS Z0208(1973)

測定した透湿度を次表に示す。

原紙	450g/m <sup>2</sup> ・24H
実施例 3	60.5g/m <sup>2</sup> ・24H
実施例 4	18.4g/m <sup>2</sup> ・24H
実施例 5	13.7g/m <sup>2</sup> ・24H

#### 実施例 6

軟化点120℃、臭素価30の合成炭化水素樹脂71部と融点145°Fのパラフィンワックス259部およびステアリン酸アルミニウム40部をオートクレーブに仕込み1.5kg/cm<sup>2</sup>の圧力下、120℃の温度にて混合、溶融した後、スチレンー無水マレイン酸のカリウム塩30部、温水600部を加え混合し、同圧力にて予備乳化を行つた。得られたエマルジョンをピストン型高圧乳化機を用いて300kg/cm<sup>2</sup>の圧力下にて2回通し濃度40%の水性エマルジョンを得た。得られたエマルジョン70部に固形分40%のスチレンーブタジエンゴムエマルジョン30部を加え混合した。

#### 実施例 7

軟化点60℃、臭素価55の合成炭化水素樹脂100部、融点125°Fのパラフィンワックス200部、酸価20、軟化点103℃のポリエチレンワックス50部およびステアリン酸ジルコニウム20部を混合、溶融した後スチレンーマレイン酸共重合体のアンモニウム塩30部および温水600部を加え予備乳化した。得られるエマルジョンをピストン型高圧乳化機を用いて250kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で2回通し40%濃度の水性エマルジョンを得た。次に水性エマルジョン90部に固形分40%のメタクリレートーブタジエンゴムエマルジョン10部を添加、混合して安定な水性エマルジョンを得た。

実施例 6～7 で得たエマルジョンの紙に対する防湿効果を試験した。

原紙：50g/m<sup>2</sup>グラフト紙、

塗布方法：バーコーター

塗布量：20 g/m<sup>2</sup>（エマルジョンとして）

乾燥方法：室温で24時間

透湿度試験方法：JIS Z 0208(1973) 測定した  
透湿度を次表に示す。

原紙	350 g/m <sup>2</sup> ・24H
実施例 6	30 g/m <sup>2</sup> ・24H
実施例 7	25 g/m <sup>2</sup> ・2H4
実施例 6	160 g/m <sup>2</sup> ・24H

（但しゴムエマルジョン無添加）

実施例 3-6 の透湿度は従来品（ポリエチレンラミネート紙）と同等の値であつた。尚、エマルジョンを塗布した従来品は存在しなかつたので比較できなかつた。また、ラミネート紙では損紙の回収が不可能となるといつた欠点があるが、本発明のエマルジョンの塗布された紙は回収可能であつた。

5